I. Über zwei stereoisomere Oxime des Benzalacetophenons.

II. Über Versuche mit frisch geflossener Vesuvlava.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

ACAD. LIBRARY MBL.

vorgelegt von

Ludwig Raab
aus Grosskarlbach.

Tag der mündlichen Prüfung 9. März 1907.

Erlangen 1907.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

143

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Dekan: Herr Prof. Dr. Hans Lenk.
Referent: Herr Prof. Dr. Otto Fischer.

Meinen lieben Eltern

in dankbarer Erinnerung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549821_0061

I. Teil.

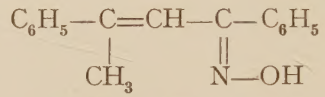
Über zwei stereoisomere Oxime des Benzalacetophenons.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dypnon fanden[1]) F. Henrich und A. Wirth zwei isomere Formen des Dypnonoxims. Die eine, durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Dypnon dargestellt, zeigte den Schmelzpunkt 78°, während eine zweite Form, durch Kochen des Ketons mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin erhalten, in reinem Zustande bei 134° schmolz. Von diesen beiden Formen unterschied sich das höher schmelzende Oxim durch grössere Reaktionsfähigkeit von dem bei 78° schmelzenden. Bei der Beckmannschen Umlagerung lieferte das Oxim vom Schmelzpunkte 134° glatt ein Anilid, und mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt lagerte es sich leicht in Oxim (F. P. = 78°) um. Auch liess sich das Oxim (F. P. = 134°) leicht unter Wasserabspaltung und Anlagerung von vier Wasserstoffatomen zu einem Amin reduzieren. Alle diese Reaktionen zeigte das isomere Oxim (F. P. = 78°) nicht Es wurde deshalb den beiden Isomeren nach der

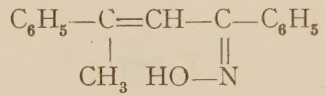
---

1) Ber. 37, 731.

Hantzsch-Wernerschen Theorie folgende Konfiguration zugesprochen:

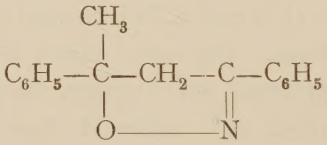


syn=Oxim (F. P. 134°),



anti=Oxim (F. P. 78°).

Nach G. Goldschmidt-Prag könnte nun Dypnon mit Hydroxylamin auch unter Bildung eines Isoxazozinderivates folgender Formel zusammengetreten sein:



Da ein solches Derivat relativ reaktionsunfähig sein müsste, so stimmte diese Formel ganz gut auf das Produkt vom Schmelzpunkte 78°. Um die Entscheidung zwischen Oxim und einem Isoxazolinderivat zu treffen, unterwarfen Henrich und Ruppenthal den Körper vom Schmelzpunkte 78° einer energischen Reduktion. Im Falle ein Isoxazolinderivat vorliegt, hätte bei der Reduktion ein Amidoalkohol gebildet werden müssen, während das Oxim in ein Amin übergehen muss. Aus der Tatsache, dass ein Amin als Reduktionsprodukt erhalten wurde, schlossen Henrich und Ruppenthal, dass der Körper vom Schmelzpunkte 78° ein Oxim ist.

Um nun zu untersuchen, wie die Verhältnisse bei dem nächst niederen Homologen des Dypnons, dem Benzalacetophenon, liegen, fiel mir die Aufgabe

zu, die Einwirkung von Hydroxylamin auf dieses Keton zu untersuchen.

Es sind in der Literatur bereits mehrere unter einander verschiedene Einwirkungsprodukte von Hydroxylamin auf Benzalacetophenon beschrieben. So fanden H. Rupe[1]) und F. Schneider durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Benzalacetophenon ein Oxim vom Schmelzpunkte 108°, während C. Goldschmidt[2]) durch Kochen des Ketons mit freiem Hydroxylamin zwei isomere Oxime erhielt, deren eines bei 65°, das andere bei 140° schmolz.

Während ich schon mit der Untersuchung der beiden Oxime beschäftigt war, teilte Herr Professor Rupe-Basel mit, dass er sich die spezielle Aufklärung dieser Verhältnisse vorbehalten wolle. Ich musste mich infolge dessen auf die Untersuchung der Reaktionsprodukte beschränken, die analog der von Henrich und Wirth beschriebenen Art der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dypnon erhalten wurden.

Ich operierte zunächst in alkalischer Lösung, indem ich äquimolukulare Mengen von freiem Hydroxylamin (salzsaures Hydroxylamin mit der berechneten Menge Natronlauge) und Benzalacetophenon in alkoholischer Lösung einige Stunden unter Rückflusskühlung kochte; dabei erhielt ich einen Körper vom Schmelzpunkte 75°, der sich an Reaktionsträgheit dem Dypnonoxim vom Schmelzpunkte 78° ähnlich erwies. Beim mehrstündigen Kochen von äquimolekularen Mengen von salzsaurem Hydroxylamin mit Benzal-

1) Ber. 28, 965.
2) Ber. 28, 956.

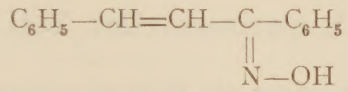
acetophenon ergab sich ein Körper, der bei 116° schmolz und dem Dypnonoxim vom Schmelzpunkte 134° an Reaktionsfähigkeit glich.

Das Oxim vom Schmelzpunkte 75° bildete kein Chlorhydrat, kein Acetylderivat und bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung wurde nur das unveränderte Ausgangsprodukt wieder erhalten. Nur mit Phenylcyanat lieferte es ein Additionsprodukt vom Schmelzpunkte 136°, aber dieser Körper wurde nur in geringer Ausbeute durch mehrtägiges Stehen von Oxim mit überschüssigem Phenylcyanat im Einschlussrohr erhalten.

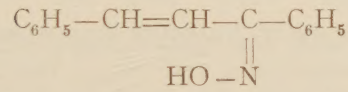
Dagegen zeigte das Benzalacetophenonoxim vom Schmelzpunkte 116° grosse Reaktionsfähigkeit. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure lagerte es sich leicht in das isomere Oxim (F. P. = 75°) um, beim Einleiten getrockneter Salzsäure in die ätherische Lösung bildete sich sofort in reichlichen Mengen Chlorhydrat, mit Essigsäureanhydrit und konzentrierter Schwefelsäure lieferte es ein Acetylderivat vom Schmelzpunkte 135° und mit Phenylcyanat ein Urethan, welches bei 165° schmolz. Die Beckmann'sche Umlagerung mit Phosphorpentachlorid ergab glatt ein Anilid, welches sich durch Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohre in Zimmtsäure und Anilin spalten liess, die durch ihre wichtigsten Eigenschaften identifiziert wurden. Als ich dann zur weiteren Kontrolle aus Zimmtsäurechlorid und Anilin das Zimmtsäureanilid synthetisch herstellte, zeigte dieses Produkt völlige Identität mit dem durch Umlagerung erhaltenen Anilid im Schmelzpunkt, Krystallform und sonstigen Eigenschaften.

Nun haben inzwischen Henrich und Ruppen-

thal bei der Reduktion der beiden Einwirkungsprodukte von Hydroxylamin auf Benzalacetophenon ein und dasselbe Amin erhalten. Aus dieser und den oben mitgeteilten Tatsachen ergibt sich, dass auch hier in den beiden oben beschriebenen Einwirkungsprodukten zwei Oxime vorliegen, die stereoisomer sind im Sinne folgender Formeln:



syn=Oxim (F. P. = 116°).



anti=Oxym (F. P. = 75°)

Experimenteller Teil.

Darstellung von Benzalacetophenon.

Das Keton wurde nach der Vorschrift von Claisen [1]) in guter Ausbeute gewonnen:

12 g Acetophenon und 10,5 g Benzaldehyd wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und unter Abkühlen 3 g 20%iges Natriummethylat zugegeben, wobei das ganze zu einer beinahe festen Masse erstarrte. Nach dreitägigem Stehen im Eisschranke wurde das Kondensationsprodukt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. (F. P. 58°.)

Darstellung von Oxim (F. P. 75°).

10 g Benzalacetophenon wurden in 30 cm^3 Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 6 g salzsaurem Hydroxylamin in 10 g Ätzkali in Alkohol versetzt. Nachdem eine Stunde unter Rückfluss gekocht war, wurde der Alkohol abdestilliert und ausgeäthert. Die abgehobene ätherische Lösung hinterliess eine schmierige krystallinische Masse, welche in Äther, Alkohol, Benzol leicht, in Gasoline schwer löslich war. Aus Benzol-Gasoline umkrystallisiert zeigte der Körper

1) Ber. 20, 657.

den Schmelzpunkt 75°. Die Analyse stimmte auf das Oxim des Benzalacetophenons:

Analysen: 0,2258 g gaben 13,5 cm^3 Stickstoff bei 20° und 731 mm Druck
0,1419 g gaben 0,4182 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.

Berechnet für C_{15} H_{13} ON	Gefunden
C = 80,7 %	80,38 %
H = 5,8 %	6,17 %
N = 6,3 %	6,59 %

Versuch ein Chlorhydrat zu bilden von Oxim (F. P. = 75°).

0,5 g Oxim (F. P. = 75°) wurden in absolutem wasserfreiem Äther gelöst und in diese Lösung einige Zeit getrocknete Salzsäure eingeleitet. Aber weder beim Schütteln, noch nach längerem Stehen unter Anwärmen zeigte sich eine Trübung. Das Oxim (F. P. = 75°) bildet kein Salzsäureadditionsprodukt.

Versuch ein Acetylderivat zu bilden von Oxim (F. P. = 75°).

1 g Oxim wurde mit 10 g Essigsäureanhydrit und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und eine Stunde lang unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Das erhaltene Produkt war unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkte 75°.

Beckmann'sche Umlagerung des Oxims (F. P. = 75°).

2 g Oxim (F. P. = 75°) wurden in absolutem wasserfreiem Äther gelöst, 3 g Phosphorpentachlorid allmählich zugesetzt und einige Stunden unter zeit-

weiligem Umschütteln stehen gelassen. Alsdann wurde mit Eiswasser versetzt, die abgehobene ätherische Flüssigkeit getrocknet und an der Luft verdunsten lassen. Das erhaltene Produkt zeigte denselben Schmelzpunkt wie das Oxim (F. P. = 75°), dem es auch an Krystallform und Verhalten gegen Solventien glich. Es ist also die erwartete Umlagerung zu einem Anilid ausgeblieben, die Form des Oxims (F. P. 75°) ist stabil gegenüber der Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Einwirkung von Phenylcyanat auf Oxim (F. P. = 75°).

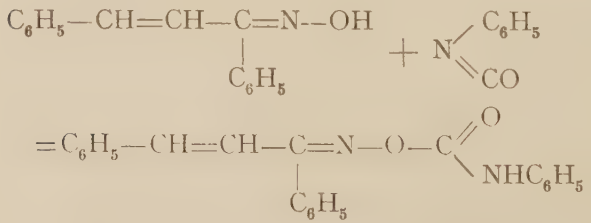
1 g Oxim wurde in Benzol gelöst, mit Phenylcyanat im Ueberschuss versetzt, in einem Einschlussrohre acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Es schied sich an den Wänden, ein nadelförmiger krystallinischer Niederschag ab, der in Benzol, Gasoline schwer, in Äther, Alkohol leicht löslich war. Schmelzpunkt 136°.

Analyse: 0,1116 g gaben 8,5 cm³ Stickstoff bei 25° und 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2N_2$ = 8,2 % N

Gefunden 8,1 % N.

Die Reaktion verlief also in folgender Weise:



Darstellung von Oxim (F. P. = 116°).

20 g Benzalacetophenon und 13 g salzsaures Hydroxylamin wurden in 400 g absolutem Alkohol

unter Zusatz von einem Tropfen Salzsäure acht Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit viel Wasser geschüttelt, mit Äther aufgenommen und der Äther verdunsten lassen. Es hinterbleibt eine zähflüssige Masse, die allmählich erstarrt. Die so erhaltene Krystallmasse wurde aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert und schmilzt konstant bei 115—116° unter vorherigem Sintern. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Gasoline, unlöslich in Wasser. Zum Umkrystallisieren wurde verdünnter Alkohol oder Gasoline mit wenig Benzol verwendet. Die Analyse stimmt auf Benzalacetophenonoxim.

Analyse: 0,1950g gaben 0,5770g CO_2 und 0,1114g H_2O
0,3057g gaben 17,7 cm^3 Stickstoff bei 21° und 730 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{13}ON$	Gefunden
C = 80,7 %	80,7 %
H = 5,8 %	6,4 %
N = 6,3 %	6,3 %

Bildung des Chlorhydrates vom Oxim (F. P. = 116).

0,5 g syn-Benzalacetophenonoxim wurden in absolutem Äther gelöst und getrocknete Salzsäure eingeleitet. Sofort schied sich ein reichlicher, weisser, nadelförmig krystallisierter Niederschlag ab, welcher abgesaugt, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und über gebranntem Kalk und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde.

Analyse: 0,1996g gaben 0,1070g AgCl.

Berechnet	Gefunden
Cl = 13,9 %	13,4 %

Darstellung der Acetylderivates vom syn-Benzalacetophenonoxim (F. P. = 116°).

1 g Oxim wurde mit 10 g Essigsäureanhydrit und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, dann das ganze in kaltes Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein weisser Körper zurück, welcher durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin in nadelförmigen silberglänzenden Krystallen erhalten wurde und bei 135° schmolz.

Analyse: 0,1340g gaben 0,3755g CO_2 und 0,074g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2N$	Gefunden
C = 77,0 %	76,4 %
H = 5,7 %	6,1 %

Einwirkung von syn-Benzalacetophenonoxim auf Phenylcyanat.

1,2 g Oxim (F. P. = 116°) wurden in 5 cm^3 trockenem Benzol gelöst und mit 0,6 g Phenylcyanat versetzt. Nach gelindem Erwärmen und darauf folgendem Abkühlen schieden sich weisse nadelförmige Krystalle aus, die in Alkohol, Äther schwer löslich sind und sich aus Benzol oder Gasolin umkrystallisieren lassen. Schmelzpunkt wurde bei 165° gefunden.

Analyse: 0,1540g gaben 0,4370g CO_2 und 0,0780g H_2O,
0,1670g gaben 12,6 cm^3 Stickstoff bei 25° und 743 mm Druck.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2N_2$	Gefunden
C = 77,2 %	77,3 %
H = 5,3 %	5,6 %
N = 8,2 %	8,2 %

Die Analyse stimmt somit auf das erwartete Urethan.

Umlagerung des Oxims (F. P. = 116°) in das Oxim (F. P. = 75°).

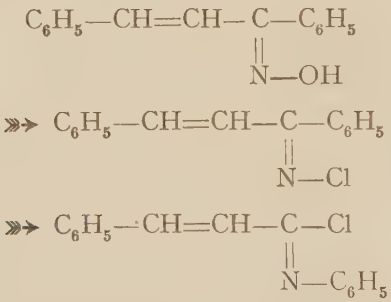
1 g syn-Benzalacethophenonoxim wurde in 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten in überschüssiges kaltes Wasser gegossen, fiel ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher, aus Gasoline, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, an Schmelzpunkt und Krystallform sich als anti-Benzalacetophenonoxim (F. P. = 75°) erkennen liess.

Umlagerung des Oxims vom Schmelzpunkte 116° nach Beckmann.

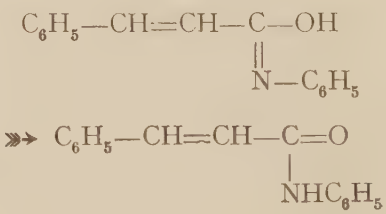
5 g Oxim wurden in 50 cm³ absolutem wasserfreiem Äther gelöst und allmählich unter Kühlung 7,5 g fein gepulvertes Phosphorpentachlorid eingetragen. Es trat unter Erwärmen eine lebhafte Reaktion ein; zunächst schied sich ein weisser Körper ab, der bald in einen eigelben überging, offenbar das umgelagerte Chlorid des Oxims. Nach einstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser versetzt, die ätherische Schicht abgehoben, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein weisser Rückstand, der sich aus verdünntem Alkohol umkrystalli-

sieren liess und in weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 153° erhalten wurde. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwer löslich in Gasoline. Gegen Soda und Säuren zeigte er sich indifferent; in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, entstand beim Schütteln mit einem Körnchen Kaliumbichromat, eine rosenrote Färbung, welche in der Ruhe immer wieder verschwand, um bei erneutem Schütteln wieder aufzutreten. (Tafels Reaktion auf Anilide).

Schon diese Reaktion lässt erkennen, dass das Oxim in ein Anilid umgelagert ist. Diese Umlagerung dürfte im Sinne folgender Formeln vor sich gegangen sein.



Dieses intermediär entstandene umgelagerte Chlorid des Oxims wird durch Wasser unter Freiwerden von Salzsäure in folgender Weise zersetzt und geht in Anilid über:



Auch die Analyse bestätigt, dass das erhaltene Produkt die gleiche quantitative Zusammensetzung wie das Oxim hat, es kann also nur eine Umlagerung stattgefunden haben.

Analyse: 0,1748g gaben 0,5220g CO_2 und 0,0980g H_2O
0,1405g gaben 8,1 cm^3 Stickstoff bei 23° und 737 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{13}ON$	Gefunden
C = 80,7 %	81,3 %
H = 5,8 %	6,2 %
N = 6,3 %	6,2 %

Spaltung des Anilids.

1 g Anilid wurde mit 5 cm^3 konzentrierter Salzsäure im Einschlussrohre vier Stunden auf 150° im Bombenofen erhitzt. Das Reaktionsprodukt bestand aus einer schmierigen braunen Masse, welche mit warmem Wasser aus dem Rohre herausgespült und mit Wasserdampf destilliert wurde. Mit den Wasserdämpfen ging ein in kaltem Wasser unlöslicher Körper mit über, der sich in Alkali löste und am Schmelzpunkte 133° als Zimmtsäure erkannt wurde. Hierauf wurde alkalisch gemacht und nochmals mit Wasserdampf destilliert, wobei Anilin überging, welches durch die Chlorkalkprobe identifiziert wurde.

Die Spaltung des Anilids ist also im Sinne folgender Formel vor sich gegangen:

$$C_6H_5—CH=CH—\underset{\displaystyle NHC_6H_5}{\underset{|}{C}}=O + \overset{OH}{H} =$$

$$= C_6H_5—CH=CH—COOH + C_6H_5NH_2$$

Darstellung von Zimmtsäureanilid aus Zimmtsäurechlorid und Anilin.

Zimmtsäurechlorid wurde nach der Vorschrift von [1]) L. Claisen und P. J. Antweiler dargestellt:

7 g Zimmtsäure wurden mit 10 g Phosphorpentachlorid zusammengegeben, das gebildete Phosphoroxychlorid unter vermindertem Drucke abdestilliert. Bei 58 mm Druck und 170° geht ein Öl über, welches in der Vorlage allmählich erstarrt und bei 35 bis 36° schmilzt. Zu der alkoholischen Lösung von Zimmtsäurechlorid wurden einige Tropfen Anilin zugesetzt und unter Umschütteln schied sich ein weisser, nadelförmig krystallisierter Körper ab, der an Schmelzpunkt und Krystallform, sich dem bei 153° schmelzenden Umlagerungsprodukte des Oxims identisch erwies.

---

1) Ber. 13, 2124.

II. Teil.

Über Versuche mit frisch geflossener Vesuvlava.

Im April des Jahres 1906 steigerte sich die Tätigkeit des Vesuvs zu solcher Höhe, dass eine Eruption von jener verheerenden Wirkung zustande kam, wie sie in der Geschichte dieses Vulkans, soweit sie bekannt ist, nur vereinzelt dasteht. Neben ungeheuren Mengen von Blöcken, Lapillen und Asche, ergossen sich aus dem feuerspeienden Berge gewaltige Lavaströme, die den Berg hinunterfliessend weite Strecken überfluteten und allenthalben grosse Verwüstung anrichteten.

Die chemischen Vorgänge des Vulkanismus sind im allgemeinen keineswegs eingehender studiert und der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, einen Beitrag zum Chemismus der Fumarolentätigkeit zu liefern.

Drei Wochen nach der grossen Eruption hatte Herr Professor Doktor Henrich Gelegenheit, die frisch entstandenen Lavafelder bei Torre del 'Annunciata und Bosco tre Case zu sehen. An vielen Orten herrschte starke Fumarolentätigkeit. Fortwährend entstanden an gewissen Punkten der Lavaober-

fläche Sublimate und zwar bildeten sich an der Lava oben auf dem Berge neben weissen auch gelb- bis orangegefärbte Abscheidungen, vorzugsweise aus Alkali- und Eisenchlorid bestehend, während auf dem unteren Lavafelde vor Bosco tre Case mit geringen Ausnahmen nur weisse Sublimate beobachtet wurden, die aus einem Gemisch von Chlorammonium und chlorkaliumhaltigen Chlornatrium bestanden. In dem Fumarolenrauch oben auf dem Berge liess sich, ausser Wasserdämpfen, sehr häufig Salzsäure, hie und da auch starker Chlorgeruch wahrnehmen, ebenso stellenweise Schwefelwasserstoff und schweflige Säure; unten dagegen bestanden die Ausströmungen fast nur aus Wasserdämpfen. Salzsäure war nur höchst selten und nur in geringer Menge nachzuweisen, während Chlor und gasförmige Schwefelverbindungen gänzlich vermisst wurden.

Nun fiel dem Beobachter bei der Betrachtung des Lavafeldes vor Bosco tre Case folgende Erscheinung auf. An manchen Orten war die Fumarolentätigkeit eine starke, während sie an anderen Stellen auffallend gering oder gar nicht vorhanden war, obwohl Hitzeverhältnisse, Dicke der Lavaschicht u. s. w. dem Anscheine nach die gleichen waren. Einen Eisenbahnhohlweg hatte die Lava der Länge nach ausgefüllt und diese Schicht zeigte so gut wie gar keine Fumarolenbildung, dagegen wies in einem dicht daneben liegenden Tälchen die etwa einen halben Kilometer lange Lavaschicht sehr zahlreiche Fumarolen auf.

Diese Beobachtung scheint im Widerspruche zu stehen mit der Theorie der Fumarolenbildung, die sich nach ihrem augenblicklichen Stande kurz folgen-

dermassen aussprechen lässt: Wenn das vulkanische Magma den Schlund verlässt, ist es mit überhitzten Gasen und Dämpfen stark imprägniert, gleichsam mechanisch damit übersättigt. Beim Erkalten der Lava entweichen diese gelösten Produkte infolge der veränderten Druckverhältnisse. Anfangs ist dieses Entweichen ein stürmisches, oft explosionsartiges. Man kann dies stellenweise an der Oberfläche der Lava beobachten, die ein ähnliches Aussehen zeigt, wie es beim Erkalten geschmolzenen Silbers durch Spratzen erzeugt wird. Ist diese Dampfausstossung in ein ruhiges aber kontinuierliches Stadium übergegangen, so spricht man sie als Fumarolentätigkeit an.

Nach dieser Theorie gilt also die Voraussetzung, dass die Lava die Abscheidungsprodukte der Fumarolen fertig gebildet enthält. Es müsste also das Auftreten der Fumarolen auf dem Lavastrom ein allenthalben gleichmässiges sein. Wie lässt sich dagegen die stellenweise geringe und oft gänzlich fehlende Fumarolentätigkeit erklären?

Ein plausibler Grund dafür dürfte in der Verschiedenheit des Untergrundes, auf den die Lava geflossen, zu finden sein. Wo die Lava auf dem chaussierten, für den Schienenweg wasserdurchlässig gebauten Untergrunde ruhte, fehlte die Fumarolentätigkeit. Die Lavaschicht mit starker Fumarolentätigkeit lag auf einem mit Vegetation bedeckten feuchten Boden. Indem von diesem Untergrunde aus Wasserdämpfe aufsteigend ihren Weg durch die Lava nahmen, gerieten sie durch die heisse Masse in überhitzten Zustand und suchten so durch die Spalten der von aussen her allmählich erkaltenden Lava zu entweichen. Darnach wäre das Wasser, das die Fuma-

rolentätigkeit bedingt, nicht ausschliesslich juveniles, sondern es könnte auch vadoses Wasser dieselbe mit hervorbringen. Es erhebt sich also die Frage, ob bei diesem Prozesse der Wasserdampf feste Fumarolenprodukte aufnehmen kann.

Diese Verhältnisse in der Natur lassen sich in experimenteller Weise nachahmen und deshalb stellte schon [1]) Henrich folgenden Versuch an: Lavastückchen wurden mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und in ein Verbrennungsrohr eingefüllt. Nachdem die Lava an den Enden schwächer, in der Mitte stark erhitzt war, wurde ein trockener Luftstrom durchgeleitet. Zuerst entwich etwas Wasser und, im Laufe von drei Stunden setzte sich eine sehr geringe Menge eines bläulich-weissen Sublimates ab. Das Wasser reagierte mit Silbernitrat nur schwach auf Chlorjonen und wurde samt dem Sublimate entfernt. Nun wurde statt trockener Luft, feuchte hindurch geleitet und schon nach einer halben Stunde waren merkliche Mengen von Kochsalz fest und in wässriger Lösung vorn im Verbrennungsrohre vorhanden.

Es fiel mir nun die Aufgabe zu, diesen Versuch zu wiederholen und dabei die Verhältnisse in Bezug auf Halogen quantitativ festzulegen.

Lava von der oberen Schicht von Bosco tre Case wurde dreimal mit kaltem und dreimal mit heissem Wasser ausgezogen und von dem Rückstande Halogenbestimmungen gemacht:

1) Zeitschrift für angewandte Chemie XIX. Jahrgang (1906) Seite 1326.

1,1402 g Substanz 0,0134 g Ag Cl = 0,29% Cl
1,2364 g „ 0,0144 g „ = 0,3% Cl

150 g von dieser Lava wurden nun in ein Rohr gefüllt und zwei Stunden im trockenen Luftstrom erhitzt. Es ging etwas Feuchtigkeit über und es sublimierten geringe Mengen eines weisslichen Produktes. Dieses, zusammen mit dem übergegangenen Wasser, wurde mit Silbernitrat gefällt und die Wägung ergab 0,0052 g Ag Cl. Dann wurde zwei Stunden feuchte Luft über die glühende Lava geleitet, das Destillat mit Wasser herausgenommen und mit Silbernitrat gefällt. Es wurden 0,117 g Ag Cl erhalten.

Die so extrahierte Lava lieferte bei einer Chlorbestimmung folgendes Resultat:

1,1156 g Substanz 0,008 g Ag Cl = 0,17% Cl

Man sieht also aus diesen Versuchen, dass der Lava durch überhitzte Wasserdämpfe chlorhaltige Verbindungen entzogen werden und dieses legte den Gedanken nahe, dass Chlornatrium in leicht löslicher Form in der Lava vorhanden ist.

Ich extrahierte deshalb 130 g fein gepulverte Lava 7 Tage lang im Soxlethschen Extraktionsapparate mit Wasser. Das Extrahierte wurde eingedampft, getrocknet und gewogen. Es ergab sich, dass rund 1 Prozent Substanz der Lava durch Wasser entzogen worden war. Dieser Rückstand enthielt unter anderem wesentliche Mengen von Kochsalz. Inzwischen ist nun von Henrich gefunden worden, dass Chlornatrium und Chlorkalium mit überhitzten Wasserdämpfen flüchtig sind.

Bedenkt man nun, dass die Lava von Bosco tre Case sich schon in einem sehr fortgeschrittenen Zustande der Erstarrung befand, so ist wohl nicht leicht verständlich, dass das Alkalichlorid einfach in Dampfform von der Lava mechanisch ausgestossen wurde, vielmehr dürfte folgende von Henrich in diesem Falle und unter ähnlichen Verhältnissen gegebene Erklärung zutreffen: Die, die Lava durchstreichenden von der Vegetation herstammenden Wasserdämpfe werden durch die hohe Temperatur des Magmas überhitzt und lösen in diesem Zustande leicht lösliches Kochsalz aus der Lava heraus. Dieses ist mit überhitzten Wasserdämpfen flüchtig und setzt sich gemeinsam mit Chlorammonium an den Fumarolenmündungen ab.

Weiter hatte Henrich gefunden, dass, wenn man Wasserdämpfe und Salzsäure über Lava leitet, zu den weissen Sublimaten noch rot bis gelb gefärbte treten, und dass, wenn Luft mit Wasserdämpfen und Salzsäure die heisse Lava durchstrich, ein starker Chlorgeruch auftrat. Um diese Beobachtungen zu bestätigen, stellte ich weitere Versuche an. Schon der erste Versuch lehrte, dass die Beobachtung richtig war. Ueber Lavastückchen, die im Verbrennungsrohr geglüht wurden, leitete ich einen Luftstrom, der wässrige konzentrierte Salzsäure durchstrich, dabei sowohl Salzsäure als auch Wasser mitnahm. Alsbald setzten sich an der Mündung des Rohres gelbliche Sublimate ab und die Vorlage enthielt wesentliche Mengen von Chlor. Das Sublimat enthielt ausser Eisen- auch Alkalichlorid.

Dass diese Metallchloride beim Erhitzen der Lava im Salzsäurestrom entstehen, ist leicht zu be-

greifen, da eben Lava in der Glühhitze durch die feuchten Salzsäuredämpfe angegriffen wird. Unerwartet aber ist das Auftreten von Chlor und es musste durch Versuche entschieden werden, ob der Chlorgeruch durch die Dissoziation des Eisenchlorids oder durch Mitwirkung der Luft entstanden war. Zu diesem Zwecke erhitzte ich an Stelle der Lava Eisenchlorid für sich im Verbrennungsrohre und leitete mit Luft gemischte Salzsäure darüber; es war nur äusserst geringer Chlorgeruch bemerkbar. Von einer merklichen Dissoziation des Eisenchlorids kann bei der Temperatur des Verbrennungsofens wohl nicht die Rede sein, darum wurde zugesehen, ob die Luft nicht von Einfluss bei der Chlorbildung gewesen ist.

Um dies zu entscheiden modifizierte ich die Versuche in folgender Weise. Durch ein Verbrennungsrohr, welches mit frischer Lava beschickt war, wurde eine Stunde lang getrocknete Salzsäure durchgeleitet, dann mit allmählich vergrösserten Flammen erhitzt. Es zeigte sich an der Mündung des Rohres rotbraunes und daneben weisses Sublimat, aus basischem Eisenchlorid und Alkalichlorid bestehend, ausserdem liess sich ein nur ganz minimaler Chlorgeruch wahrnehmen, ohne jedoch eine Reaktion mit Stärkepapier zu zeigen. Darauf ersetzte ich unter weiterem Erhitzen die getrocknete Salzsäure durch wasserhaltige. Durch den Einfluss des Wassers zersetzten sich die basischen Eisenchloride, aber ein Stärkerwerden des Chlorgeruches konnte ich nicht wahrnehmen, ebenso blieb Stärkepapier in der Vorlage unverändert.

Diese beiden Versuche wiederholte ich nun unter Einschalten eines Luftstromes und es trat sowohl

beim Durchleiten trockener als auch feuchter Salzsäure starke Chlorentwicklung auf, was sich auch an der sofortigen Bläuung eines in die Vorlage gebrachten Stärkepapieres nachweisen liess. Wurde die Luft wieder ausgeschaltet und durch Salzsäure verdrängt, so trat der Chlorgeruch zurück, um nach erneuter Luftzufuhr wieder in seiner vorigen Stärke aufzutreten. Dieses Spiel liess sich beliebig oft mit dem gleichen Erfolge wiederholen. Ein Versuch, den ich mit Bimsstein statt Lava im Rohre anstellte, zeigte bei analogen Bedingungen ebenfalls die Bildung von Chlor, allerdings bei weitem nicht in der Stärke, wie bei Verwendung von Lava.

Es ist also das Entstehen von Chlor bei Temperaturen, wie sie der Verbrennungsofen zeigt, in der Hauptsache dem oxydierenden Einflusse des Luftsauerstoffes auf Salzsäure in Gegenwart der heissen Lava zuzuschreiben, wobei auch die chemische Zusammensetzung der Lava, hauptsächlich deren Gehalt an Schwermetalloxyden, von Bedeutung sein dürfte, wie der fast negativ verlaufene Versuch mit Bimsstein zeigt.

Diese Versuche liefern einen Beitrag zu der Frage der Fumarolentätigkeit. Festgestellt ist hiermit, dass das Wasser sowohl für sich, als auch in Gemeinschaft mit Salzsäure auf frisch geflossene Lava einwirkt. Meines Erachtens ist die Ansicht von Henrich sehr wohl diskutierbar: 1) Dass es nicht immer juveniles Wasser zu sein braucht, das aus den Lavafeldern entweicht, sondern, dass auch vadoses Wasser bei der Bildung der Fumarolen mitwirken kann.

2) Handelt es sich bei der Fumarolentätigkeit nicht lediglich um eine mechanische Ausstossung bereits fertig gebildeter Dämpfe von Eisen- und Alkalichloriden, sondern dieselben können auch sekundär gebildet werden durch Einwirkung von Wasser und Salzsäure auf heisse Lava.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium des Herrn Professor Dr. Otto Fischer zu Erlangen auf Veranlassung und Anleitung des Herrn Professor Dr. Ferdinand Henrich ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Herren Lehrern für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Insbesondere möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Ferdinand Henrich gegenüber dem Gefühle meines herzlichsten Dankes für seine überaus wohlwollende und liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung vorliegender Arbeit Ausdruck geben.

Lebenslauf.

Verfasser dieses, Ludwig Raab, wurde geboren am 30. August 1876 in Grosskarlbach als Sohn des Gutsbesitzers Jean Raab und seiner Ehefrau Louise geb. Christ. Ich besuchte die Volksschule in meinem Geburtsorte von 1882—1886, die Lateinschule in Grünstadt 1886—1891, das humanistische Gymnasium Landau 1891—1893, dann das humanistische Gymnasium Speyer, wo ich im Juli 1896 die Absolutorialprüfung ablegte. Oktober 1896 bezog ich die Universität Erlangen als Studierender der Chemie bis Sommersemester 1898. Wintersemester 1898—1900 war ich an der technischen Hochschule München, um im Wintersemester 1900/01 wieder an die Universität Erlangen zurückzukehren, wo ich bis zum Sommersemester 1906 dem Studium der Naturwissenschaften insbesondere der Chemie oblag.